DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011091232

WPI Acc No: 1997-069157/ 199707

XRAM Acc No: C97-022695 XRPX Acc No: N97-056959

Latent image development toner for full coloured overhead transparent image - comprises specified glossiness of image measured at specific incidence angle w.r.t. min. fixing temp. and fixing temp., for high transparency

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Date Applicat No Kind Date Week Patent No Kind 19950519 199707 B JP 8314300 19961129 JP 95144232 Α Α

Priority Applications (No Type Date): JP 95144232 A 19950519

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Filing Notes Main IPC

4 G03G-015/20 JP 8314300 Α

Abstract (Basic): JP 8314300 A

Glossiness G(T) of an image measured at 75deg. of incidence angle satisfies: [(T-Tmin)/30]+1 at mostG(T) at most[(T-Tmin)/5] + 30 when a fixing temp. is Tmin at mostTat mostTmin+30, [(T-Tmin)/5]-4at mostG(T)at most [7(T-Tmin)/10]+15 when Tmin+30 less thanTat mostTmin+120, and G(T) at most50. Tmin=the min. fixing temp. ADVANTAGE - A full coloured OHT image of high transparency is obtd.

Title Terms: LATENT; IMAGE; DEVELOP; TONER; FULL; COLOUR; OVERHEAD; TRANSPARENT; IMAGE; COMPRISE; SPECIFIED; GLOSS; IMAGE; MEASURE; SPECIFIC; INCIDENCE; ANGLE; MINIMUM; FIX; TEMPERATURE; FIX; TEMPERATURE; HIGH; TRANSPARENT

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-015/20

International Patent Class (Additional): G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C; S06-A06; S06-A11A

	••
	. •
	ψ= .
	•
	1
	-
	7
	3
	417
	of Land
	1
na est market in the second of	
	30
	Ý

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-314300

(43)公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. ⁶ G 0 3 G 15/20 9/087	識別記号 庁内整理番号 101	FI 技術表示箇所 G 0 3 G 15/20 1 0 1 9/08 3 2 1 3 8 1 3 8 4
		審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 17 頁)
(21)出願番号	特願平7-144232 平成7年(1995) 5月19日	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72)発明者 稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者 早瀬 堅悟 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者 加藤 一憲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1/名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びカラー画像記録物

(57)【要約】

【目的】 グラフ部と文字部の混在したグラフィック画像においても、違和感のない画像を提供し、透明性に優れた高品位フルカラー〇HT画像を提供し得る静電荷像現像用トナー、画像記録方法及びカラー画像記録物の提供。

【構成】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤が含有されているトナーの結着樹脂中に、少なくとも重量平均分子量Mwが100,000≦Mw≦1,500,000である高分子量成分が含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー、該トナーを使用し、一定の光沢度挙動を示す画像記録物を形成することを特徴とする画像形成方法、及びカラー画像記録物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤 が含有されたトナーで画像担持体上にトナー画像を形成 した後、熱的手段によって画像記録物を定着する画像形 成方法において、熱的手段によってトナー画像を定着す ることが可能な最低温度をTain、最大温度をTanとし た場合に、この温度範囲内の温度Tで画像担持体上のト ナー画像を定着して、画像担持体面に対して入射角75 度で入射光を入射させて測定した画像の光沢度G (T) が $(T, G(T)) = (T_{ii}, 0)$ を原点と仮定した 10 場合に下記式の関係を満たす光沢度挙動を示す様に形成 することを特徴とする画像形成方法。定着温度Tが、T wis≤T≤Twis+30の範囲内にあるときの光沢度G (T) が、

 $[(T-T_{\bullet i \circ})/30] + 1 \le G(T) \le [(T-T)]$ $\frac{1}{1}$ $\frac{1}$

定着温度Tが、Tmin+30<T≦Tmin+120の範囲 内にあるときの光沢度G(T)が、

 $[(T-T_{\bullet i \bullet})/5]-4 \le G(T) \le [7(T-T)]$ ula)/10]+15、且つ、G(T)≦50

【請求項2】 請求項1に記載の画像形成方法に用いら れる静電荷像現像用トナーであって、少なくとも結着樹 脂、着色剤及び離型剤が含有されているトナーの結着樹 脂中に、少なくとも重量平均分子量Mwが100.00 $0 \le Mw \le 1$, 500, 000である高分子量成分が含 有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤 が含有された混合物を、溶融混練、冷却、粉砕、分級し てトナー粒子が作製された請求項2に記載の静電荷像現 像用トナー。

【請求項4】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型 剤を含有する混合物を重合せしめることにより、直接的 にトナー粒子が作製された請求項2に記載の静電荷像現 像用トナー。

【請求項5】 請求項2~請求項4のいずれかに記載の 静電荷像現像用トナーを使用して形成されたことを特徴 とするカラー画像記録物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録 40 法、磁気記録法等に用いられる、熱定着等に適した静電 荷像現像用トナー、画像記録方法及びカラー画像記録物 に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第 2, 297, 691号明細書、特公昭42-23910 号公報、及び特公昭43-24748号公報等に記載さ れている様な多数の方法が知られているが、一般には、 先ず、光導電性物質を利用して種々の手段により感光体 て現像し、必要に応じて紙等の被転写材にトナー画像を 転写した後、加熱、圧力、加熱加圧、或いは溶剤蒸気等 によりトナー画像を定着して複写物等の画像記録物を得 るものである。尚、感光体上に転写されずに残ったトナ 一は、種々の方法でクリーニングされて上記の現像工程 が繰り返される。

2

【0003】更に、一般的なフルカラー画像を電子写真 法で形成する方法について説明すると、先ず、感光ドラ ムの感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿の マゼンタ画像信号によって変調されたレーザー光により 画像露光を行い、感光ドラム上に静電潜像を形成する。 次に、該静電潜像の現像をマゼンタトナーが保有されて いるマゼンタ現像器によって行い、マゼンタトナー画像 を形成する。次に、感光ドラム上に現像されているマゼ ンタトナー画像を、転写帯電器によって搬送されてくる 被転写材に転写する。

【0004】一方、上記の静電潜像の現像が行われた後 の感光ドラムは、除電用帯電器により除電され、クリー ニング手段によってクリーニングが行われた後、再び一 次帯電器によって帯電され、上記のマゼンタトナー画像 の形成の場合と同様にしてシアントナー画像の形成が行 われ、更に、マゼンタトナー画像が転写されている被転 写材へのシアントナー画像の転写が行われる。更に、イ エロー色、ブラック色についても上記と同様に順次行わ れて、4色のトナー画像が被転写材に転写される。最後 に、4色のトナー画像を有する被転写材を、定着ローラ ーにより、熱及び圧力の作用で定着することによってフ ルカラー画像が形成される。

【0005】近年、上記の様な複写装置は、単なる一般 30 にいうオリジナル原稿を複写する為の事務処理用複写機 というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリン ター、或いは個人向けのパーソナルコピーという分野で も使われ始めている。更に、この様なレーザービームプ リンターに代表される分野以外にも、基本エンジンを応 用した普通紙ファックスへの展開も急激に発展を遂げつ つある。

【0006】この為、より小型、より軽量、そしてより 高速、より高画質、より高信頼性が厳しく追及されてき ており、機械は種々の点で、よりシンプルな要素で構成 される様になってきている。この結果、トナーに要求さ れる性能がより高度になり、トナーの性能向上が達成で きなければ、より優れた機械が成り立たないという事態 にもなってきている。又、近年の多様な複写のニーズに 伴って、カラー複写に対する需要も急増しており、オリ ジナルカラー画像をより忠実に複写する為、よりいっそ うの髙画質、髙解像度等が望まれている。これらの観点 より、カラー画像の形成方法に使用されるトナーは、こ れに熱を印加した場合の溶融性、及び混色性がよいこと が必要であり、軟化点が低く且つ溶融粘度の低い、シャ 上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用い。 69 ープメルト性の高いトナーが使用されることが好まし

.3

い。即ち、かかるシャープメルトトナーを使用すること により、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカ ラーコピーを得ることが可能となる。

【0007】しかしながら、近年では、この様なカラー 複写装置を、例えば、パーソナルコンピュータ等で画像 処理したグラフィック画像をプレゼンテーション用とし て用いる為に、コンピュータ出力としてのプリンタ機能 として使用するケースが急速に高まっている。この際、 ピクトリアル画像を出力する場合はともかく、グラフと それを説明する文字が配列された、所謂グラフィック画 10 像を出力する場合、従来の様なシャープメルト性の高い トナーを使用すると、グラフ部や文字部においては光沢 度が大きくなり過ぎる為、かえって見にくく、読みにく い出力画像となってしまうという問題がある。

【0008】これに対して、トナーとしてのシャープメルト性を低下させ、定着画像の光沢度をかなり抑制するという手段もあるが、この場合は、上記した様なグラフィック画像に関しては、読み易さが向上するということは確かではあるが、ピクトリアルな画像においては、階調性、明度、彩度等の面で満足のいくものではない。更に、オーバーヘッドプロジェクター(以降、OHPと略す)を利用するトランスペアレンシーフィルム(以降、OHTと略す)の使用にあたっては、定着後でも溶解しきれていないトナーの粒塊が存在することにより、プロジェクターから来る光の乱反射が増大したり、混色不十分という要因からくる投影像の透過性の低下、明度低下、色の鮮鋭度の低下につながるという問題がある。特に、反射型OHPを用いた場合には、透過型OHPを用いる場合よりも、更にこの弊害が増加する。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決した画像記録物を提供することにある。即ち、グラフィック画像の様なグラフ部と文字部の混在した画像においても、違和感のない画像を提供し得る辞電荷像現像用トナー、及びこれを用いた画像形成方法とカラー画像記録物を提供することにある。又、本発明の別の目的は、定着ローラーに多量のオイルを塗布することなく、又はオイルを全く塗布することなく良好に定着し得る静電荷像現像用トナー、及びこれを用いた画像記録方法を提供することにある。更に、本発明の別の目的は、透明性に優れた高品位フルカラー〇HT画像を入手し得る静電荷像現像用トナー、及びこれを用いた画像記録方法を提供することにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成することが出来る。即ち、本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤が含有されたトナーで画像担持体上にトナー画像を形成した後、熱的手段によって画像記録物を定着する画像形成方法において、熱的手段によってトナー画像を定着することが可能な最低50

温度をT_{□10}、最大温度をT_{□11}とした場合に、この温度 範囲内の温度Tで画像担持体上のトナー画像を定着し て、画像担持体面に対して入射角 7 5 度で入射光を入射 させて測定した画像の光沢度G (T) が (T、G (T)) = (T_{□10}、0)を原点と仮定した場合に下記 式の関係を満たす光沢度挙動を示す様に形成することを 特徴とする画像形成方法である。定着温度Tが、T_{□10} ≦T≦T_{□10}+30の範囲内にあるときの光沢度G (T) が、

 $[(T-T_{nin})/30]+1 \le G(T) \le [(T-T_{nin})/5]+30$

定着温度Tが、T_{□10} + 30 < T ≤ T_{□10} + 120 の範囲内にあるときの光沢度G(T)が、

[(T-T₁₁₀)/5]-4 \leq G(T) \leq [7(T-T₁₁₀)/10]+15、且つ、G(T) \leq 50 [0011]

【作用】本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、画像が下記に述べる様な特定の光沢度挙動を示す場合に、グラフィック画像の様なグラフ部と文字部の混在した画像においても、違和感のない画像が提供され、且つ透明性に優れた商品位フルカラー〇HT画像が提供され、更に、被転写材の搬送性にも優れることを見出した。又、特定の光沢度挙動を示す画像を得る為には、トナーの結着樹脂中に、少なくとも100,000≤Mw≤1,000,000である高分子量成分を含有させることが最良であることを見出し、本発明に至った。

図 0 1 2 】即ち、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤が含有されているトナーによって画像担持体上に形成されたトナー画像を、熱的手段により画像担持体上に定着する場合に、熱的手段によりトナー画像を定着せしめることが可能な最低温度をT *** 「 この温度範囲内にある温度Tで画像担持体上にトナー画像を定着した場合に、画像担持体面に対して入射角 7 5 度で入射光を入射させて測定した該画像担持体面上の画像記録物の光沢度G (T) が下記式の関係を満たす光沢度挙動を示す場合に上記の目的を満足する優れた画像記録物が得られる。 (T、G (T)) = (T*** (T***) (T****) (T****) (T*****) (T******) (T*********) の範囲内にあるときに、光沢度G (T) が、

 $[(T-T_{11})/30]+1 \le G(T) \le [(T-T_{11})/5]+30$

更に好ましくは、

 $[(T-T_{*i*})/30] + 1 \le G(T) \le [(T-T_{*i*})/6] + 20$

の範囲の光沢度挙動を示すことが望まれる。

式中、T:トナー画像を熱的手段で定着せしめる温度 G(T):温度Tで定着されたトナー画像の光沢度をG(T)

T.:.: 熱的手段によりトナー画像を定着せしめることが可能な最低温度

【0013】即ち、(T-Tain)をx軸としたときの直線の傾きが、1/30未満の場合には、定着時の画像光沢性が低過ぎる為に、カラー画像の場合に要求される、高明度、高彩度等の高精彩画像に要求される特性が得られない。又、直線の傾きが、1/5、より好ましくは1/6を超える場合には、温度に伴う画像光沢度の変化が大き過ぎ、例えば、A3縦通し画像を形成した場合に、定着画像前後端において光沢度に差が生じ、それに 10件い、明度、彩度等も大きく変動し、違和感を与える画像となり、高画質化が達成されなくなる。

【0014】 更に、定着温度Tが、T₁₁₀+30 < T≤ T₁₁₀+120の範囲内にあるときに、光沢度G(T) が、

 $[(T-T_{*i*})/5] - 4 \le G(T) \le [7(T-T_{*i*})/10] + 15、且つG(T) \le 50、$ より好ましくは、

[(T-T_{*i*})/3]-8≦G(T)≦[5(T-T_{*i*})/6]、且つG(T)≦50 の範囲の光沢度挙動であることが望まれる。

【0015】即ち、(T-T・1)をx軸としたときの直線の傾きが、1/5未満の場合には、OHP使用時にトナーが完全溶融しきれず、光の乱反射等により透過性が著しく低下し、更に、混合性も不十分であることから投影像の色認識も著しく悪いものとなる。又、直線の傾きが7/10を越える場合、或いはG(T)の値が50を超える場合には、被転写材にトナーを多量に転写する未定着画像を定着した際に、定着直後、完全に溶融したトナー層が除冷されると共に、樹脂の体積収縮が著しく大きい為、定着画像のエッジ部にカールが発生してしまい、これに伴い両面定着の際の定着画像の搬送性が極めて悪化し、高画質な両面画像が得られなくなる。

【0016】又、本発明においては、トナーを構成するの結着樹脂中に100,000≤Mw≤1,000,000の高分子量成分を結着樹脂中に含有せしめることにより、上記の様な光沢度挙動が得られるようになる。この理由としては、トナーの製造の際に含有されたトナー構成物中の離型剤が、上記の様な特定の高分子量成分と共に存在すると、加熱手段によりトナー画像を定着せし40める際に溶融し、この溶融した離型剤が、結着樹脂中のある程度溶融しはじめた高分子量成分のほつれかかった状態の高分子鎖の中に入り込む為、定着開始点から30℃を超える迄の定着温度領域において、上記高分子量成分の可塑効果が生じることによる。又、このとき可塑化が促進された高分子量成分の分子鎖は切れ易くもなる為、トナーの結着樹脂全体の溶融粘度も低下する。この溶融粘度低下に起因しても、上記光沢度挙動が達成される

[0017]

6

【好ましい実施態様】次に、好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び離型剤が含有されているトナーの結着樹脂中に、少なくとも重量平均分子量Mwが100,000≤Mw≤1,500,000である高分子量成分が含有されていることを特徴とする。そして、該静電荷像現像用トナーを用いて、熱的手段により画像担持体上にトナー画像を定着して画像記録物を形成する。この際に、熱的手段によってトナー画像を定着せしめることが可能な最低温度をTain、最大温度をTainとした場合、この温度範囲内の温度Tでトナー画像を画像担持体上に画像として定着すれば、該画像担持体面に対して入射光を入射角75度で入射させて測定した画像の光沢度G(T)が一定の光沢度挙動を有するものとなる。

【0018】本発明の静電荷像現像用トナーの構成物である結着樹脂中に含有される高分子量成分は、分子量が、100,000≤Mw≤1,500,000の範囲の高分子量成分であればいずれのものでもよいが、より かましくは、150,000≤Mw≤800,000の高分子量成分のものが望まれる。特に、カラートナーの場合は、180,000≤Mw≤700,000のものを使用する。Mwが100,000未満の場合には、定着温度Tが、Tuin≤T≤Tuin+30の範囲のときに、G(T)>[1/5(T-Tuin)]+30となり、又、定着温度に伴うグロスの上昇が急激となり、均質な画像光沢性が得られない。

【0019】又、Mwが1,500,000を超える場合には、 $T_{n_1n}+30$ <T $\leq T_{n_1n}+120$ の範囲にて、G(T)< $(T-T_{n_1n})$] -4となり、低光沢性画像となりすぎ、高精彩画像が得られない。

【0020】発明において、100,000≦Mw≦1,500,000の高分子量成分を結着樹脂中に含有せしめることにより、上記作用が得られる理由は、前記した通りであり、トナー構成物中の離型剤が上記の様な高分子量成分とともに存在することで、加熱手段によりトナー画像を定着せしめる際、該高分子量成分のある程度溶融しはじめた、ほつれかかった高分子の鎖の中に溶融した離型剤が入り込み、その結果、定着開始点から30℃を越える定着温度領域において、該高分子量成分の可塑効果が生じることによる。又、このとき可塑化が促進した高分子量成分の分子鎖は切れ易くもなる為、トナーの結着樹脂全体の溶融粘度も低下をし、上記光沢度挙動を示す要因となる。

【0021】本発明において、上記の様な高分子量成分のトナー中の添加量は、結着樹脂100重量部に対し、1~50重量部、より好ましくは3~30重量部の範囲とする。添加量が1重量部未満の場合には、上記の特定の光沢度挙動を表すまでの効果が発揮されないし、又、

50 添加量が50重量部を超える場合には、例えば、原料混

合物を重合してトナーを直接的に得る重合法トナーの場合に、モノマー系に該高分子を溶解させるまでに時間がかかるだけでなく、造粒性も悪くなり、粒度分布の広いものができてしまう。

【0022】本発明の静電荷像現像用トナーに使用される離型剤としては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロピッシュワックス、ポリオレフィン系ワックス、及びこれらの変性物(例えば、酸化物、グラフト処理物等)、高級脂肪酸及びその金属化合物、アミド系ワックス、エステル系ワックス等が挙げられる。又、これらの離型剤の添加量は、結着樹脂、着色剤、及びワックスを有する混合物を溶融混練後、冷却して粉砕後、分級してトナー粒子を得る乾式トナー製法において本発明の静電荷像現像用トナーを作製する場合には、パインダー樹脂100重量部に対して、1~10重量部、より好ましくは2~5重量部の範囲で添加するのが好ましい。

【0023】これに対し、少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤を含有する混合物を重合せしめることにより、直接的にトナー粒子を作製する重合法トナー製法に 20 おいて本発明の静電荷像現像用トナーを作製する場合に*

$$[R1-C-O-(CH_2)_n-]_a-C-[(CH_2)_n-O-C-R2]_b$$

 $(a, b: 0 \sim 4$ までの整数であり、且つa+b=4、 $R1, R2: 炭素数が1 \sim 40$ までの整数を有する有機

基で、R1とR2との炭素数差が3以上、

*は、上記の乾式トナー製法の場合に比べて、通常用いられる離型剤の極性がパインダー樹脂よりも低い為、水系媒体中での重合方法ではトナー粒子内部に多量の離型剤を内包化させ易く、上記の乾式トナー製法と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となる為、定着時のオフセット防止効果には特に有効となる。

【0024】又、直接的にトナー粒子を得る重合法トナー製法によって本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合には、重合性単量体100重量部に対して、離型剤を5~40重量部、より好ましくは10~30重量部の範囲で使用することが望ましい。離型剤の添加量が失々の下限よりも少ないとオフセット防止効果が低下し易く、上限を超える場合には、耐ブロッキング効果が低下し、耐オフセット効果にも悪影響を与え易く、ドラム融着、スリープ融着を起こし易く、好ましくない。更に、重合法トナーの場合には、粒度分布の広いトナーが生成される傾向にある為、好ましくない。

【0025】本発明で使用される離型剤は、定着性及び 透明性の観点から、特に以下の構造式の離型剤が好まし く使用される。

%m、 $n:0\sim25$ までの整数であり、mとnが同時に0になることはない)

【0027】<離型剤の構造式2>

【0026】<離型剤の構造式1>

$$\begin{array}{c} (\text{R3})_k \\ (\text{R1-C-O-(CH}_2)_n -)_a - \overset{(}{\text{C}} - [(\text{CH}_2)_m - \text{O-C-R2}]_b \\ \overset{\circ}{\text{O}} \end{array}$$

Ж

 $(a, b: 0 \sim 3$ までの整数であり、且つ $1 \le a + b \le 3$ 、

R1、R2:炭素数が1~40までの整数を有する有機 基で、R1とR2との炭素数差が3以上、

R3:水素原子、炭素数が1以上の有機基。ただし、a +b=2のとき、R3のどちらか一方は、炭素数が1以 上の有機基、

k:1~3までの整数、

m、 $n:0\sim25$ までの整数であり、mとnが同時に0になることはない)

【0028】<離型剤の構造式3>

$$[R1-C-O-(CH_2)_n-]_a-C-[(CH_2)_m-OH]_b$$

 $(a, b: 0 \sim 4$ までの整数であり、且つa+b=4、 $b \neq 0$ 、

R1:炭素数が1~40までの整数を有する有機基、

m、 $n:0\sim25$ までの整数であり、mとnが同時に0になることはない)

【0029】 <離型剤の構造式4>

$$R_1$$
-O-C- R_2 -C-O- R_3

(R1、R3は炭素数 $6\sim32$ を有する有機基であり、R1とR3は同じものであっても、異なるものであってもよい。R2は炭素数 $1\sim20$ を有する有機基を示す)

【0030】<離型剤の構造式5>

$$R_1$$
- C - O - R_2 - O - C - R_3

(R1、R3:炭素数6~32を有する有機基であり、

40 R1とR3は同じものであってもなくてもよい、 R2:-CH2CH2OC6H4OCH2CH2-、

或は-(CH(CH₃)CH₂O)-C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄-(OCH₂CHCH₃)₆-

これらの変性ピスフェノール骨格を有するもの、或は一 $(CH_2 CH_2)_a$ ーであり、nは $1\sim10$ の整数を示す)

【0031】より具体的には、下記離型剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0032】離型剤1

CH3 (CH2)20 COO(CH2)21 CH3

50 【0033】離型剤2

CH3 (CH2)16 COO(CH2)21 CH3

【0034】離型剤3

【0035】離型剤4

CH3 (CH2)20 COO(CH2)17 CH3

10

CH₃ (CH₂)₃₉ COO(CH₂)₁₇ CH₃

【0036】離型剤5

$$^{\text{CH}_3-(\text{ CH}_2)_{17}-O-\underset{0}{\text{C}}-(\text{ CH}_2)_{18}-\underset{0}{\text{C}}-O-(\text{ CH}_2)_{17}-\text{CH}_3}$$

【0037】離型剤6

$$^{\text{CH}_3-(\text{ CH}_2\text{ })_{21}-\text{O}-\overset{\circ}{\text{C}}-(\text{ CH}_2\text{ })_{10}-\overset{\circ}{\text{C}}-\text{O}-(\text{ CH}_2\text{ })_{21}-\text{CH}_3}$$

【0038】離型剤7

【0039】離型剤8

$$\begin{array}{c} \text{O=C-(CH}_2)_{20}\text{-CH}_3\\ \text{O}\\ \text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{20}\text{-COO-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-OCO-(CH}_2)_{20}\text{-CH}_3\\ \text{CH}_2\\ \text{CH}_2\\ \text{O}\\ \text{O-C-(CH}_2)_{20}\text{-CH}_3\\ \end{array}$$

【0040】離型剤9

【0041】離型剤10

$$^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3-\text{(CH}_2)_{20}-\text{COO}-\text{(CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{(CH}_2)_{20}-\text{CH}_3}$$

【0042】離型剤11

$$\begin{array}{c} & & ^{4\mathcal{O}} \\ & \text{OH} \\ & ^{\text{CH}}_2 \\ & \text{CH}_3 - (\text{ CH}_2)_{20} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CC} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{ CH}_2)_{20} - \text{CH}_3 \\ & ^{\text{CH}}_2 \\ & \text{OH} \end{array}$$

【0043】離型剤12

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \overset{\vdash}{\text{CH}_2} \\ \text{CH}_3 - (\text{ CH}_2)_{20} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\vdash}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{ CH}_2)_{20} - \text{CH}_3 \\ \overset{\vdash}{\text{CH}_2} \\ \text{O=C-(CH}_2)_{20} - \text{CH}_3 \end{array}$$

【0044】本発明において、上記の様な離型剤の分子 量分布はGPCによって、次に挙げる条件で測定される。

・装置:GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

・温度:135℃

・溶媒: 0-ジクロロベンゼン (0. 1%アイオノール 添加)

·流速:1.0ml/min

・試料:0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で分子量分布を測定する。又、試料の分子量 算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により 作成した分子量校正曲線を算出する。更に、Markー Houwink粘度式から導き出される換算式で、ポリ スチレン換算することによって算出される。

【0045】本発明で用いられる上記の様な離型剤の重量平均分子量(Mw)は、350以上4,000以下、数平均分子量(Mn)は、200以上4,000以下であることが好ましく、より好ましくは、Mwが400以上3,500以下、且つMnが250以上3,500以下であることが望まれる。Mwが350未満、Mnが200未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が著しく悪化して、好ましくない。又、Mwが4,000を、Mnが4,000を超える場合には、離型剤自体の結晶30性が発現し、OHT画像等の透明性が著しく悪化する為、好ましくない。

【0046】本発明で用いられる上記した様な離型剤の 融点としては、好ましくは、30~150℃、より好ま しくは50~90℃の範囲である。融点が30℃より低 い場合は、トナーの耐ブロッキング性、多数枚の複写時 でのスリープ汚染抑制、感光体の汚染防止性が低下し易 く、好ましくない。又、融点が150℃を超える場合 は、粉砕法によるトナーの製法においてはバインダー樹 脂との均一混合に過大のエネルギーが必要になり、他 方、重合法によるトナーの製法においても、高沸点溶剤 の利用や、高圧下での耐圧反応容器が必要になり装置が 極めて複雑になり好ましくない。

【0047】又、本発明の静電荷像現像用トナーに用いられる離型剤の溶解度パラメーター (SP) 値は、原子団の化成性を利用したFedorsの方法 [Polym. Eng. Sci., 14(2)147(1974)]を用いて算出される。この様な方法で得られる本発明で使用される離型剤のSP値は、7.6~9.7の範囲であることが好ましい。SP値が7.6未満の値を50

示す離型剤は、用いるパインダー樹脂との相溶性が乏しく、結果的にパインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複写時において離型剤の現像スリープへの付着が生じ易く、トナーの帯電量が変化し易くなる為、好ましくない。更に、地カブリやトナー補給時の設度変動等も起こし易い。本発明において、SP値が9.7を超える離型剤を用いた場合には、トナーを長期保存した際にトナー同士のブロッキングが発生し易い。更に、パインダー樹脂との相溶性がよすぎる為、定着時において定着部材とトナーの結着樹脂層間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こし易い為、好ましくない。

12

【0048】本発明に使用される離型剤の溶融粘度は、 HAAKE社製VP-500にて、コーンプレート型ロ ーター (PK-1) を用い、135℃にて測定する方法 が挙げられる。135℃における離型剤の溶融粘度は、 好ましくは1~300cPs、更に好ましくは3~50 c P s の範囲とする。1 c P s より低い溶融粘度を有す る場合は、非磁性一成分現像方式で、プレード等により スリープにトナー層を薄層コーティングする際、機械的 なズリカによりスリーブ汚染を招き易い。又、二成分現 像方法においてもキャリアを用いてトナーを現像する際 において、トナーとキャリア間のズリカによりダメージ を生じ易く、外添剤の埋没、トナー破砕が生じ易い。3 00 c P s を超える溶融粘度を有する場合には、重合方 法と用いてトナーを製造する際、分散質の粘度が高す ぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナーを得ることが 容易でなく、粒度分布の広いトナーとなり易い。

[0049] 又、本発明で使用する離型剤の硬度測定には、例えば、島津ダイナミック超微小硬度計(DUH-200)を用いる測定方法等が挙げられる。測定条件としては、ビッカース圧子を用い、0.5g 荷重下で、9.67 mg/秒の負荷速度にて 10μ m変位させた後、12 秒保持させたサンブル上に付いた打痕を解析することによって、ビッカース硬度を求める。サンブルには、直径20 mm ϕ の金型を用いて予め溶融したサンブルを5 mm厚の円柱状に成型して用いる。この結果得られる本発明に利用される離型剤の硬度は、好ましくは $0.3\sim5.0$ 、より好ましくは $0.5\sim3.0$ の範囲とする。

【0050】ビッカース硬度が0.3よりも低い離型剤を含有させたトナーは、多数枚複写において複写機のクリーニング部位で破砕され易く、ドラム表面上にトナート級がを起こし易く、結果的に画像上に黒筋が発生し易い

傾向にあり、好ましくない。又、画像サンプルを多重枚 重ねて保存した際に裏面にトナーが転写し、所謂裏写り が発生し易く、好ましくない。ビッカース硬度が5.0 を超える離型剤を含有させたトナーは、加熱定着時に用 いる定着器に必要以上の加圧力を必要とする為、定着器 に必要以上の強度設計が必要となり、好ましくない。通 常加圧力の定着器を用いた場合には、耐オフセット性が 低下し易くなり好ましくない。

【0051】本発明で好ましく用いられる離型剤の製造 方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボ 10 ン酸及びその誘導体からの合成、マイケル付加反応に代 表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアル コール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハ ロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エステル交 換反応等で製造される。触媒としては、エステル化反応 に使う一般の酸性触媒、アルカリ性触媒、例えば、酢酸 亜鉛、チタン化合物等が用いられる。又、その後、再結 晶法、蒸留法等により高純度化させてもよい。

【0052】本発明の静電荷像現像用トナーに用いられ る結着樹脂としては、例えば、下記の樹脂が挙げられ 20 る。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレ ン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の 単重合体;スチレン-p-クロルスチレン共重合体、ス チレンーピニルトルエン共重合体、スチレンーピニルナ フタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重 合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチ レンーαークロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレ ンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーピニルメチ ルエーテル共重合体、スチレンーピニルエチルエーテル 共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、ス 30 チレンープタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共 重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合 体等のスチレン系共重合体;ポリ塩化ビニル、フェノー ル樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マ レイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢 酸ピニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウ レタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、 キシレン樹脂、ポリビニルプチラール、テンペン樹脂、 クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。そ の中で特に好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重 合体、若しくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0053】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに 対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アク リル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プチル、 アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 -2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリ ル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ クリル酸プチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニト リル、メタクリニトリル、アクリルアミド等の様な二重

酸、マレイン酸プチル、マレイン酸メチル、マレイン酸 ジメチル等の様な二重結合を有するジカルボン酸及びそ の置換体;塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等 の様なピニルエステル類;エチレン、プロピレン、プチ レン等の様なエチレン系オレフィン類; ピニルメチルケ トン、ビニルヘキシルケトン等の様なビニルケトン類: ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル イソプチルエーテル等の様なピニルエーテル類;これら のビニル単量体が単独若しくは2つ以上用いられる。

【0054】又、本発明の静電荷像現像用トナーに用い られる重量平均分子量Mwが100、000≤Mw≤ 1,500,000である高分子量成分としても、上記 した各種材料を使用することが出来る。本発明で使用す る結着樹脂のTHF可溶分の数平均分子量は、3,00 0~1,000,000であることが好ましい。又、ス チレン系重合体、又はスチレン系共重合体は架橋されて いてもよく、またそれらの混合樹脂でもよい。

【0055】結着樹脂の架橋剤としては、主として、2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いても よい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン 等の様な芳香族ジピニル化合物:エチレングリコールジ アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、 1, 3-プタジオールジメタクリレート等の様な二重結 合を2個有するカルポン酸エステル:ジビニルアニリ ン、ジピニルエーテル、ジピニルスルフィド、ジピニル スルホン等のジピニル化合物;及び3個以上のビニル基 を有する化合物;これらが単独若しくは混合物として用 いられる。添加量としては、重合性単量体100重量部 に対して0.001~10重量部が好ましい。

【0056】本発明の静電荷像現像用トナーには、荷電 制御剤を含有させてもよい。トナーを負荷電性に制御す る荷電制御剤として下記の物質が挙げられる。例えば、 有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノア ゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハ イドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属 化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン 酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無 水物、エステル類、ピスフェノール等のフェノール誘導 体類等がある。又、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化 合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、けい 素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン 酸共重合体、ノンメタルカルボン酸系化合物等が挙げら れる。

【0057】又、トナーを正荷電性に制御する荷電制御 剤として下記の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂 肪酸金属塩等による変性物、トリプチルベンジルアンモ ニウムー1ーヒドロキシー4ーナフトスルホン酸塩、テ トラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4 結合を有するカルボン酸若しくはその置換体;マレイン 50 級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニ

ウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類;これらを単独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0058】これらの荷電制御剤は、トナー中の樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用するのがよい。又、本発明の静電荷像現像用トナーに含有される着色剤としては、例えば、黒色顔料として、カーポンプラック、アニリンプラック、アセチレンプラック等が挙げられる。

【0059】マゼンタ用顔料としては、赤口黄鉛、モリ **ブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾ** ロンオレンジ、ペンジジンオレンジG、カドミウムレッ ド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカル シウム塩、エオシンレーキ、プリリアントカーミン3 B、カーミン6B、マンガン紫、ファストパイオレット B、メチルパイオレットレーキ、ローダミンレーキ、ア リザクンレーキ、ベンガラ、キナクリドン、C. I. ピ グメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、 8, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 3 7, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 5 1, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 6 3, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 9 0, 112, 114, 122, 123, 163, 20 2、206、207、209; C. I. ピグメントバイ オレット19、C. I. パイオレット1、2、10、1 3、15、23、29、35等が挙げられる。

【0060】シアン用顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C. I. パッドプ 40ルー6、C. I. アシッドブルー45、インダンスレンブルー、紺青、コパルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、アーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0061】イエロー用顔料としては、ナフトールイエロー、ハイザイエロー、黄鉛、カドミウムイエロー、ミスラルファストイエロー、ネーブルイエロー、パーマネ 50

16

ントイエローNCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、97、120、127、174、176、180、191、C. I. パッドイエロー1、3、20等が挙げられる。これらの顔料は、定着画像の光学 濃度を維持する為に必要な量が用いられるが、本発明においては、樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の範囲で添加することが望ましい。

【0062】又、本発明において着色剤として使用される染料としては、例えば、以下のものが挙げられる。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C. I. ディスパース バイオレット1、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C. I. ベーシックバイオレット、1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28、C. I. ダイレクトレッド1、4、C. I. アシッドレッド1、C. I. モーダントレッド30等が挙げられる。

> [0064] 更に、本発明の静電荷像現像用トナーは、 更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることも できる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性 材料としては、例えば、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄;鉄、コパルト、ニッケルの様な金 属或はこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、 鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウ ム、ピスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セ レン、チタン、タングステン、バナジウムの様な金属の 合金及びその混合物等が挙げられる。

> [0065] これらの強磁性体は平均粒径が 2μ m以下、 $0.1\sim0.5\mu$ m程度であることが好ましい。トナー中に含有させるこれらの磁性材料の量としては、樹脂成分 100 重量部に対して、約 $20\sim200$ 重量部、特に好ましくは、 $40\sim150$ 重量部の範囲で用いることが望ましい。又、本発明で使用される磁性体の物性と

しては、10kOe印加での磁気特性が保磁力(H_c) $20\sim300Oe$ 、飽和磁化(σ_r) $50\sim200em$ u/g、残留磁化(σ_r) $2\sim20emu/g$ のものを使用するのが好ましい。

【0066】又、トナー特性付与を目的として添加する各種添加剤は、トナー中に、或いはトナーに添加したときの耐久性の点から、トナー粒子の体積平均粒径の1/5以下の粒径のものであることが好ましい。ここで、添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下の様なものが挙げられる。

【0067】流動性付与剤としては、酸化けい素、酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物、カーボンブラック、ふっ化カーボン等が挙げられる。これらは夫々、疎水化処理を行ったものを使用するのがより好ましい。研磨剤としては、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロム等の金属酸化物、窒化けい素等の窒化物、炭化けい素等の炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩等が挙げられる。

【0068】又、滑剤としては、ふっ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のふっ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩等が挙げられる。荷電制御剤としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化けい素、酸化アルミニウム等の金属酸化物、カーボンブラック等が挙げられる。これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲で用いられる。尚、これらの添加剤は単独で用いても、又、複30数併用してもよい。

【0069】本発明の静電荷像現像用トナーは、通常、一成分系現像剤及び二成分系現像剤のいずれの現像剤にも使用することが出来る。例えば、一成分系現像剤として、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリープ中に内蔵せしめたマグネットを利用して、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。又、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード及びファーブラシを用い、現像スリープにて強制的に摩擦帯電し、現像スリーブ上にトナーを付着40世しめて搬送せしめる方法がある。

【0070】一方、一般に利用されている二成分系現像 剤として用いる場合には、本発明のトナーと共にキャリアを用い、現像剤として使用する。本発明に使用されるキャリアとしては、特に限定されるものではないが、主として、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる単独及び複合フェライト状態で構成される。飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールすることができる点から、キャリア形状も重要であり、何をは、2044、同葉、不定形質を選択し、再にませ

18

リア表面状態の微細構造、例えば、表面凹凸性をもコントロールすることが好ましい。

【0071】一般的には、上記の様な無機酸化物を焼成、造粒することにより、予めキャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられているが、キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉砕、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、更には、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ、真球状分散キャリアを得る重合キャリアを得る方法等も利用することが可能である。上記キャリアを得る方法等も制用することが可能である。上記キャリアの表面を、樹脂等で被覆する系は、特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材料を溶剤中に溶解若しくは懸濁せしめて塗布してキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

【0072】キャリア表面への固着物質としては、トナー材料により異なるが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末等を単独或は複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれに制約されない。

[0073] 上記化合物の処理量は、一般には総量でキャリアに対して、 $0.1\sim30$ 重量%、好ましくは $0.5\sim20$ 重量%の範囲であることが好ましい。上記の様なキャリアの平均粒径は、 $10\sim100$ μ m、好ましくは $20\sim50$ μ mを有するものが好ましい。

【0074】キャリアの特に好ましい態様としては、フ ェライトであり、その表面をふっ素系樹脂とスチレン系 樹脂の如き樹脂の組み合わせ、例えば、ポリフッ化ビニ リデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂;ポリ テトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリ レート樹脂;ふっ素系共重合体とスチレン系共重合体; 等を90:10~20:80、好ましくは70:30~ 30:70の比率の混合物としたもの或いはシリコーン 樹脂等で、0.01~5重量%、好ましくは0.1~1 **重量%コーティングして、上記平均粒径を有するコート** フェライトキャリアであるものが挙げられる。該ふっ素 系共重合体としては、フッ化ビニリデンーテトラフルオ ロエチレン共重合体(10:90~90:10)が挙げ られ、スチレン系共重合体としては、スチレン-アクリ ル酸-2-エチルヘキシル(20:80~80:2 0)、スチレン-アクリル酸-2-エチルヘキシン-メ タクリル酸メチル (20~60:5~30:10~5 0)が挙げられる。

り、例えば、砂状、扁平、不定形等を選択し、更にキャ 50 【0075】上記の様なコートフェライトキャリアは、

粒径分布がシャープであり、本発明のトナーに対し好ま しい摩擦帯電性が得られ、更に、電子写真特性を向上さ せる効果がある。本発明におけるトナーと混合して二成 分現像剤を調製する場合、その混合比率は、現像剤中の トナー 渡度として、2~15 重量%、好ましくは4~1 3重量%にすると、通常、良好な結果が得られる。トナ ー濃度が2重量%以下では、画像濃度が低く実用不可と なり、15重量%以上では、カブリや機内飛散を増加せ しめ、現像剤の耐用寿命が短くなる為、好ましくない。

【0076】更に、本発明で使用するキャリアとして は、磁性特性が以下のものであることが好ましいい。即 ち、磁気的に飽和させた後の1000 〇 e における磁 化の強さ(σ1000)は、30~300emu/gである ことが必要である。更に高画質化を達成するために、好 ましくは100~250emu/gであることがよい。 300emu/gより大きい場合には、高画質なトナー 画像が得られにくくなる。又、30emu/g未満であ ると、磁気的な拘束力も減少する為にキャリア付着を生 じ易い。

【0077】又、キャリア形状は、丸さの度合いを示す 20 SF1が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が25 0以下であることが好ましい。尚、SF1、SF2の値 は以下の式にて定義され、ニレコ社製のLUZEX II Iにて測定された。

 $SF1=[(キャリアの最大長)²/面積]×(\pi/4)$ SF2= [(キャリアの周辺長)2/面積]×(1/4 π)

【0078】本発明の静電荷像現像用トナーを粉砕法で 製造する場合の粉砕トナーの製造法は、先ず、結着樹 脂、高分子量成分、離型剤、着色剤としての顔料又は染 30 料、必要に応じて磁性体、荷電制御剤、その他の添加剤 等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により 充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストル ーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を互 いに相溶せしめた中に、金属化合物、顔料、染料、磁性 体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉砕及び分級を 行って、本発明のトナーを得る。その後、更に必要に応 じて、所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機に より充分混合することによって外添して、本発明に係る 静電荷像現像用トナーを得ることも出来る。

【0079】又、本発明の静電荷像現像用トナーを直接 的に重合法によって得る重合トナーは、以下の如き方法 によって製造される。即ち、重合性単量体中に、高分子 量成分、離型剤、着色剤、必要に応じて、荷電制御剤、 重合開始剤、及びその他の添加剤を加え、ホモジナイザ 一又は超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せし めた単量体系を、分散安定剤、若しくは乳化剤を含有す る分散媒体中に撹拌機又はホモミキサー、ホモジナイザ 一等により分散せしめ、造粒する。その後は、分散安定 剤の作用により、単量体系の粒子状態が維持され、且つ 50 20

単量体系の粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えば よい。重合温度は40℃以上、一般には50~90℃の 温度に設定して重合を行う。又、重合反応後半に昇温し てもよく、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未 反応の重合性単量体、副生成物等を除去する為に、反応 後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去してもよ い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、濾別に することにより回収し、乾燥する。懸濁重合法において は、通常、単量体系100重量部に対して水300~3 000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0080】トナーの粒度はコールターカウンターモデ ルTA-II (コールターエレクトロニクス社製) におけ る重量平均粒径が、0.1~12 μm、粒度分布は重量 平均径における変動係数が8~40%のものが好まし く、更に形状は、丸さの度合いを表すSF1値が、10 0 < S F 1 < 1 5 0、凹凸の度合いを表す S F 2 値が、 100<SF2<200であるものがよい。

【0081】又、重合法を用いて直接的にトナーを得る ときに使用する重合性単量体としては、例えば、スチレ ン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メ チルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチ レン等のスチレン系単量体;アクリル酸メチル、アクリ ル酸エチル、アクリル酸-n-プチル、アクリル酸イソ プチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチ ルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エス テル類:メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ タクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-プチ ル、メタクリル酸イソプチル、メタクリル酸-n-オク チル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチ ルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フ ェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリ ル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル 類;その他、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量 体は単独、又は混合して使用し得る。

[0082] 又、本発明において使用する重合法トナー の単量体には、添加剤として極性基を有する重合体や共 重合体を添加してもよい。この際に使用することの出来 る極性重合体、及び共重合体としては、以下に挙げるも のがある。例えば、メタクリル酸ジメチルアミノエチ ル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の含窒素単量 体の重合体:スチレン-不飽和カルポン酸エステル等と の共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体; 塩化ピニル等の含ハロゲン系単量体;アクリル酸、メタ クリル酸等の不飽和カルポン酸;その他、不飽和二塩基 酸、不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体 若しくはスチレン系単位体等との共重合体、ポリエステ ル、エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0083】この際に使用される重合開始剤としては、 例えば、2、2'-アゾビス-(2、4-ジメチルパレ ロニトリル)、2,2'-アゾピスイソプチロニトリ ル、1、1'-アゾピス(シクロヘキサン-1-カルボ ニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル、アゾピスイソプチロニト リル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤;ベンゾイルペ ルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソ プロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオ キシド、t-プチルヒドロペルオキシド、ジーt-プチ 10 ルペルオキシド、ジクシルペルオキシド、2、4-ジク ロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルオキシド、 2、2-ビス(4、4-t-プチルペルオキシシクロへ キシル) プロパン、トリス- (t-プチルペルオキシ) トリアジン等の過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有 する高分子開始剤:過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウ ム等の過硫酸塩;過酸化水素等が使用される。

【0084】上記の様な重合開始剤は、重合性単量体の 0.5~20重量部の添加量が好ましく、単独又は併用 してもよい。又、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加して 20 もよく、好ましい添加量としては、0.001~15重 量部である。

【0085】本発明においては、乳化重合、分散重合、 懸濁重合、シード重合、塩析を用いる重合法等によって 重合法トナーが製造されるが、この際に用いられる分散 媒には、いずれか適当な安定剤が使用される。この際の 安定剤としては、例えば、無機化合物としては、りん酸 三カルシウム、りん酸マグネシウム、りん酸アルミニウ ム、りん酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、 水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミ 30 ニウム、メタけい酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸 パリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げら れる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼ ラチンメチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセ ルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロ ースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、澱 粉、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ (ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチ **ルーeu-メタクリル酸)共重合体やノニオン系或はイ** オン系界面活性剤等が使用される。

【0086】又、乳化重合法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤を安定材として使用する。これらの安定剤は重合性単量体100重量部に対して、0.2~30重量部を使用するのが好ましい。これらの安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい粒子を得る為に、分散媒中にて該無機化合物を生成させて用いてもよい。

[0087] 又、これら安定剤の微細な分散の為に、

22

0.001~0.1 重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するものであり、その具体例としては、ドデシルペンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0088】又、本発明において重合法トナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、前記した様な着色剤を、好ましくは表面改質、例えば、重合阻害のない疎水化処理を施して使用するのが好ましい。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重合性単量体を予め重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行ってもよい。

【0089】本発明において、画像記録物のトナーの定着性、耐オフセット性、混色領域の評価方法としては以下の通りである。先ず、本発明のトナーに対して、適当な外添剤を適量添加して現像剤を得る。得られた現像剤の未定着画像を、市販の複写機によって作製する。この際、トナーが黒トナーの場合には、オイル塗布機能のない40mmゆの熱ローラー外部定着器によって、定着性及びオフセット性の評価をする。モノカラートナー又はフルカラートナーの場合には、オイル塗布機能のない40mmゆの熱ローラー外部定着器の他、若干のオイルを均一に塗布した定着ローラーに塗布した(例えば、オイル量0.02g/A4サイズ)40mmゆの熱ローラー外部定着器を用い、定着性、耐オフセット性の評価をし、且つ透明性評価、画像評価の為の定着画像を得る。

【0090】尚、このときのローラー材質としては、上部、下部ともに、ふっ素系のものを使用する。又、定着条件としては、転写材がSK紙(日本製紙社製)の場合には、ニップ6.5mm、プロセススピード105mm/secとし、転写材がOHTシート(CG3300/3M社製)の場合には、ニップ6.5mm、プロセススピード35mm/secとし、100~250℃の温度範囲内で、5℃おきに温調をかけて行う。

【0091】①定着性

定着性は定着画像(低温オフセットした画像も含む)を 50g/cm²の荷重をかけ、シルボン紙(Lenz Cleaning Paper "dasper (R)" (Ozu Paper Co., Ltd))で 擦り、擦り前後の濃度低下率が10%未満になる温度を 定着開始点とする。

50 【0092】②耐オフセット性

耐オフセット性は、目視でオフセットの出なくなる温度 を低温オフセット始点とし、温度を上げてオフセットの でない最高温度を高温オフセット終点とする。

【0093】③光沢度

更に、グロス値は、非オフセット領域にある画像を、鏡 面光沢度測定器 PG-3D (日本発色工業社製) を用い て測定した。表1、2には、低温オフセット始点(T 10v)、定着最低温度Tmin、Tmin+30、高温オフセ ット終点(定着最高温度Toll)、最高グロス値を示す 定着温度TGaar、G (Tala)、G (Tala+30)、 10 5gを徐々に添加し、Cas (PO4)2を含む水系媒体を G (T_{uat})、G (TG_{uat})、非オフセット領域、透過 率、ヘイズの値をそれぞれ記載した。

・スチレン	170g
・n-プチルアクリレート	30g
・銅フタロシアニン顔料	18g
・ジー t - プチルサリチル酸金属化合物	2 g
•離型剤(1)	40g
· 高分子量樹脂 (重量平均分子量Mw=600.000)	24 g

上記処方を60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊 ※得られた粒子100質量部に対して、BET法による比 機化工業製)を用いて、10, 000r pmにて均一に 20 表面積が、100m 2 /gである疎水性酸化チタン微粒 溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2´ーアゾビ ス(2,4-ジメチルパレロニトリル)10gを溶解 し、重合性単量体組成物を調製した。前記、水系媒体中 に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N2雰囲 気下において、TK式ホモミキサーにて12,000 г pmで12分間撹拌し、重合性単量体組成物を造粒し た。その後、パドル撹拌翼を用いて500rpmで撹拌 しつつ、70℃に昇温し、15時間反応させた。重合反 応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解 させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重合粒子を得た。※30

子1. 2質量部を外添し、感濁重合トナーを得た。な お、得られたシアントナーの重量平均粒径は6. 4μm であった。このトナー6質量部に対し、シリコーン樹脂 でコートされたフェライトキャリア94重量部を混合 し、現像剤とした。この現像剤を用いて、市販の電子写 真複写機CLC700(キヤノン社製)にて未定着画像 を出し、定着性、OHT透明性を評価した。その結果を 表1に示した。

【0096】実施例2

・スチレン	169g
・n-プチルアクリレート	3 1 g
・銅フタロシアニン顔料	2 2 g
・ジー t - プチルサリチル酸金属化合物	2 g
・離型剤(5)	40 g
· 髙分子量樹脂(重量平均分子量Mw=350,000)	20 g

物を得た後、現像剤を得る。その現像剤を用いて実施例

上記処方で実施例1と同様の操作を行って、重合性組成 ☆られたマゼンタトナーの重量平均粒径は、6.5 μmで あった。その結果を表1に示した。

1 と同様に定着性、OHT透明性を評価した。なお、得☆ 【0097】実施例3

・スチレン	171g
・n-プチルアクリレート	29 g
・銅フタロシアニン質料	20 g
・ジーtープチルサリチル酸金属化合物	4 g
· 離型剤 (7)	40g
· 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=120,000)	10 g

上記処方で実施例1と同様の操作を行って、重合性組成 物を得た後、現像剤を得る。その現像剤を用いて実施例 1と同様に定着性、OHT透明性を評価した。なお、得

・スチレン

られたイエロートナーの重量平均粒径は、6.7μmで あった。その結果を表1に示した。

【0098】 実施例4

172g 28g

·n-プチルアクリレート

-1037-

24

* [0094]

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に具体的に 説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものでは

【0095】実施例1

イオン交換水 7 5 0 g に、 0. 1 M - N a 3 P O 4 水溶液 500gを投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミ キサー (特殊機化工業製) を用いて、12,000rp mにて撹拌した。これに1.0M-CaCl2水溶液7 得た。一方、

26 25 17g ・グラフト処理カーポンプラック顔料 ・ジ-t-プチルサリチル酸金属化合物 3 g ・パラフィンワックス 40g ・高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=880,000) 22g

上記処方で実施例1と同様の操作を行って、重合性組成 物を得た後、現像剤を得る。その現像剤を用いて実施例

*られたプラックトナーの重量平均粒径は、6.2μmで あった。その結果を表1に示した。

1と同様に定着性、OHT透明性を評価した。なお、得*

【0099】実施例5

・スチレン

175g

・nープチルアクリレート

25g

40g

・磁性酸化鉄 (平均粒径=0.21 μm、10 k Oe 下で、飽和磁化 = 70 e m u / g、残留磁化= 10 e m u / g、保磁力= 1, 100 e)

ジーtープチルサリチル酸金属化合物 3 g

• 離型剤(3) · 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=780,000)

34g

上記処方で実施例1と同様の操作を行って、重合性組成 物を得た後、現像剤を得た。その現像剤を用いて定着性 を評価した。なお、得られた磁性トナーの重量平均粒径 は、6.6 µmであり、未定着画像を出す評価機として※

※は市販の電子写真複写機NP8582(キヤノン社製) を採用した。その結果を表1に示した。

【0100】実施例6

ポリエステル樹脂

1, 000g

(ピスフェノールA系ジオールーテレフタル酸ードデセニルコハク酸ートリメリ

ット酸縮合物;モル比=50:40:5:5)

・磁性酸化鉄 (平均粒径=0.24 μm、10 k Oe 下で、飽和磁化 =55emu/g、残留磁化=10emu/g、保磁力=1,200e)

750g

・ジーtープチルサリチル酸金属化合物

20g

・ポリエチレンワックス(PE190/三洋化成社製)

50g

• 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=450,000) 330g

上記材料を予備混合した後、130℃に設定した2軸混 練押し出し機によって溶融混練を行った。混練物を冷却 30 するトナーを得た。この現像剤を用いて、市販の電子写 後、粗粉砕し、ジェット気流を用いた粉砕機によって微 粉砕し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径 6. 7μmのトナーを得た。このトナー100質量部 と、疎水性酸化チタン微粉末1.2質量部とを混合(外☆

☆添)してトナー粒子表面に疎水性酸化チタン微粉末を有 真複写機NP-8582 (キヤノン社製)を用いて、未 定着画像を出し、実施例1と同様の評価方法で定着性を 評価した。その結果を表1に示した。

【0101】実施例7

ポリエステル樹脂

1, 000g

(ピスフェノールA系ジオールーテレフタル酸ードデセニルコハク酸ートリメリ

ット酸縮合物:モル比=50:40:5:5)

銅フタロシアニン顔料 40g ・ジーtープチルサリチル酸金属化合物 20g ・離型剤(2) 50g

• 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=470,000)

上記材料を混合した後、実施例6と同様にして現像剤を 得て、定着性、OHT透明性を評価した。なお、得られ た。その結果を表1に示した。

【0102】実施例8

たシアントナーの重量平均粒径は、6.2μmであっ

・スチレン 165g ・nープチルアクリレート 34g・銅フタロシアニン顔料 2 2 g ・ジーtープチルサリチル酸金属化合物 3 g • 離型剤(8) 40g · 高分子園樹脂(重量平均分子量Mw=350,000) 20g 上記処方で実施例 1 と同様の操作を行って、重合性組成物を得た後、現像剤を得る。その現像剤を用いて実施例 1 と同様に定着性、O HT 透明性を評価した。なお、得られたマゼンタトナーの重量平均粒径は、6 . 5 μ mであった。その結果を表 1 に示した。

【0103】実施例1と同様の方法で、キナクリドン顔料、ジスアゾイエロー顔料、グラフト処理カーボンブラック顔料にて、マゼンタ、イエロー、ブラックトナーを*

*作り、それと実施例1のシアントナーの4色トナーにて、市販の電子写真複写機であるCLC700(キヤノン社製)にてグラフィック調のフルカラー画像を出力したところ、光沢度の小さい、読み易く、違和感のないものが得られた。又、このときのフルカラー〇HT画像は、透明性に優れた品位の高いものであった。

【0104】表1

	定着性							月性	備考	
実施	Tlow	Tmin	T _{min} +30		TGmax	非オフ セット 領域	透	^		
例		G (T _{min})	G (T _{min} +30)	Tmax	G (TG _{max})		過率	イズ	定着形式	
1	130	140	170	220	220	90	66	22	オイル	
1	130	11	13	220	43	30	00		レス	
2	130	140	170	220	210	90	67	21	オイル	
	130	16	18	220	45		0.		レス	
3	130	140	170	220	200	90	65	19	オイル	
0		16	22		45				レス	
4	120	140	170	230	220	100	во	27	オイル	
4	130	11	12		36				レス	
5	1.40	140	170	240	210	100	l _	_	オイル	
o	140	4	7	240	18	100	<u> </u>		レス	
6	140	150	180	240	220	100	-	_	オイル	
0	140	4	6	240	16				若干途布	
7	130	140	170	220	220	90	64	20	オイル	
Ľ		11	12		46				若干蝕布	
8	130	140	170	220	210	90	58	28	オイル	
		16	18		45				レス	

【0105】比較例1

イオン交換水 7 4 0 g に、0. 1 M − N a₃ P O₄ 水溶液 7 g を徐々 4 9 0 g を投入し、6 0 ℃ に加温した後、T K 式ホモミ 30 得た。一方、キサー (特殊機化工業製) を用いて、1 2, 0 0 0 r p ※

※mにて撹拌した。これに1.0M-CaCl2水溶液7 7gを徐々に添加し、Ca3(PO4)2を含む水系媒体を 得た。一方、

・スチレン	170g
・n-プチルアクリレート	30g
・銅フタロシアニン顔料	17g
・ジー t ープチルサリチル酸金属化合物	2 g
・離型剤 (12)	40 g
· 髙分子量樹脂(重量平均分子量Mw=30,000)	36 g

【0106】上記処方を60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、10,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2 ーアゾピス(2,4ージメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。前記、水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000rpmで12分間撹拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、バドル撹拌翼を用いて500rpmで撹拌しつつ、70℃に昇温し、15時間反応させた。重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重合粒

子を得た。得られた粒子100質量部に対して、BET 法による比表面積が、100m²/gである疎水性酸化 チタン微粒子1.2質量部を外添し、懸濁重合トナーを 得た。なお、得られたシアントナーの重量平均粒径は 6.4 μmであった。このトナー6質量部に対し、シリコーン樹脂でコートされたフェライトキャリア94重量 部を混合し、現像剤とした。この現像剤を用いて、市販の電子写真複写機CLC700(キヤノン社製)にて未 定着画像を出し、上記方法により、定着性、OHT透明性を評価した。その結果を表2に示した。

【0107】比較例2

· 商分子量樹脂 (重量平均分子量Mw=1, 510, 000) 34g

30

これ以外は、実施例7と同様にして、重量平均粒径6. 7μmのシアントナーを得て、市販の電子写真複写機C LC700 (キヤノン社製) を用いて、未定着画像を出*

*し、上記方法により、定着性、〇HT透明性を評価し た。その結果を表2に示した。

【0108】比較例3

• 高分子量樹脂 (重量平均分子量Mw=490,000) 102g

これ以外は、実施例6と同様にして、重量平均粒径6.

※にして行った。その結果を表2に示した。

3μmのプラックトナーを得た。評価も実施例6と同様※

【0109】比較例4

172g ・スチレン ・nープチルアクリレート 28g ・銅フタロシアニン顔料 2 1 g ・ジーtープチルサリチル酸金属化合物 4 g · 離型剤(1) 40 g

· 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=40,000)

・2, 2 ~ -アゾピス(2, 4 - ジメチルパレロニトリル) 6 g

上記のような重合性組成物を得た後、比較例4と同様に して現像剤を得て、定着性、OHT透明性を評価した。

★5µmであった。その結果を表2に示した。

1 g

【0110】比較例5 なお、得られたマゼンタトナーの重量平均粒径は、6. ☆

・スチレン

170g

・nープチルアクリレート

30g

・磁性酸化鉄(平均粒径=0.21 μm、10 kOe下で、飽和磁化 = 70 emu/g、残留磁化= 10 emu/g、保磁力= 1, 100 e)

98g

・ジーtープチルサリチル酸金属化合物

3 g

・離型剤(10)

40 g

· 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=1, 800, 000) 30g

上記のような重合性組成物を得た後、比較例1と同様に して現像剤を得て、定着性を評価した。なお、得られた 磁性トナーの重量平均粒径は、6.6 μmであり、未定 ☆8582 (キヤノン社製) を採用した。その結果を表2 に示した。

【0111】比較例6

着画像を出す評価機としては市販の電子写真複写機NP☆

ポリエステル樹脂

1, 000g

(ピスフェノールA系ジオールーテレフタル酸ードデセニルコハク酸ートリメリ

ット酸縮合物;モル比=50:40:5:5)

・磁性酸化鉄(平均粒径=0.24 μm、10 k O e 下で、飽和磁化

=55emu/g、残留磁化=10emu/g、保磁力=1,200e)

750g

・ジーtープチルサリチル酸金属化合物

20g

・ポリエチレンワックス (PE130/三洋化成社製)

50g

• 高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=1, 330, 000)

60g

上記材料を予備混合した後、130℃に設定した2軸混 練押し出し機によって溶融混練を行った。混練物を冷却 後、粗粉砕し、ジェット気流を用いた粉砕機によって微 40 真複写機NP-8582(キヤノン社製)を用いて、未 粉砕し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径 6. 7μmのトナーを得た。このトナー100質量部 と、疎水性酸化チタン微粉末1.2質量部とを混合(外

添)してトナー粒子表面に疎水性酸化チタン微粉末を有 するトナーを得た。この現像剤を用いて、市販の電子写 定着画像を出し、定着性を評価した。その結果を表2に 示した。

【0112】比較例7

・ポリエステル樹脂

1,000g

(ピスフェノールA系ジオール-テレフタル酸-ドデセニルコハク酸-トリメリ

ット酸縮合物;モル比=50:40:5:5)

・銅フタロシアニン顔料 45g ・ジーtープチルサリチル酸金属化合物 20g · 離型剤(1) 50g ·高分子量樹脂(重量平均分子量Mw=50,000) 18g

のような重合性組成物を混合した後、比較例 6 と同様に * μmであった。その結果を表 2 に示した。 して現像剤を得て、定着性、OHT透明性を評価した。 なお、得られたシアントナーの重量平均粒径は、6.2*

【0113】表2

Γ		定着性						
比較	Tlow	T _{nin}	T _{min} +30		TG _{max}	非オフ	透過率	ヘイズ
例		G (T _{min})	G (T _{min} +30)	Tgax	G (TG _{nax})	セット 領域		
	120	140	170	230	210	100	71	15
1	130	6	29	230	65	100		
2	150	150	180	240	230	90	13	77
2	150	2	3	240	7	30		
	150	150	180	240	230	90	-	_
3	150	. 2	3	240	8	00		
	100	140	170	220	200	90	69	17
4	130	22	41	220	58			•
5	150	150	180	240	230	90	_	_
٥	150	2	3	240	6			
<u></u>	150	160	190	250	240	100	1	l _
6	150	2	3	230	5	100		
	1,00	140	170	230	210	100	70	16
7	130	6	30		66			10

[0114]

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、グ ラフィック画像のようなグラフ部と文字部の混在した画 像においても違和感のない画像が得られ、且つ、OHT

透明性にも優れたフルカラー画像が提供される。更に、 本発明によれば、定着ローラーに実質的にオイルを塗布 することなく定着をすることも可能となった。

driene 1

1 10

\$

2-1-16